Versuche zur Aufklärung des Schmelzprozesses,

bei dem die Amidodiarylsulfide und die vom pharmazeutisch-chemischen Standpunkte wichtigen Oxydiarylsulfide entstehen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 14. März 1907

von

Alfred Heiduschka

aus Dresden.

MÜNCHEN 1907

Druck: Bickels Söhne, Lindwurmstrasse 30

INHALTS-VERZEICHNIS.

Seite

I. Einleitung 5
II. Experimenteller Teil 11
1. Einwirkung von primären Aminen auf *p* Toluolsulfinsäure . 11
m Toluidin 12
Monoacetyl *m* phenylendiamin 13
p toluolsulfinsaures Anilin 15
p toluolsulfinsaures *p* Toluidin 16
Darstellungsweise von *p* Toluoldisulfoxyd 17
2. Verhalten der *p* toluolsulfinsauren Naphtylamine beim Erhitzen 18
Bestimmungsmethoden von *α* Naphtylamin 20
p toluolsulfosaures *α* Naphtylamin 21
Salzsaures *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamin 23
Schwefelsaures „ „ „ 23
Einwirkung von Phenylsenföl auf *p* Thio *p*-tolyl *α* naphtylamin 24
Einwirkung von Phenylisocyanat auf *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamin 24
R-salzfarbstoff des *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamins . . . 25
m Phenylendiaminfarbstoff des *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamins 26
Verhalten des *p* toluolsulfinsauren *β* Naphtylamins beim Verschmelzen 27
3. Darstellung des *p* Thio-*p*-tolylanilins bei Wasserbadtemperatur 29
4. Einwirkung der *p* Toluolsulfinsäure auf Amine mit maskierter Amidogruppe 32
Einwirkung von Acetanilid auf *p* Toluolsulfinsäure in ätherischer Lösung 33
Entstehung von Thiotolylanilin aus toluolsulfosaurem Anilin und *p* Toluolsulfinsäure 36
5. Farbstoffbildung von Phenolen bezüglich Naphtolen mit *p* Toluolsulfinsäure 37
Identitätsreaktion von Resorcin und Brenzkatechin mittels *p* Toluolsulfinsäure 40
III. Zusammenstellung der Resultate und Schlussbemerkungen . . . 41

Die erste aromatische Sulfinsäure wurde im Jahre 1861 von Kalle[1]) entdeckt, er stellte damals die Benzolsulfinsäure her und beschrieb sie unter dem Namen benzylschweflige Säure. Letztere Bezeichnung wählte er infolge ihrer Entstehungsweise aus dem Benzylschwefelsäurechlorid und Zinkäthyl.

Die Darstellungsmethoden der Sulfinsäuren und ihre Reaktionen sowie ihre Konstitution untersuchte dann später eingehender namentlich R. Otto[2]) und mit diesem zusammen Gruber, Schiller, Pauly, Rössing, Tröger u. a. m., ferner Friedel, Crafts[3]) und Adrianowsky.[4])

Trotz dieser ausgezeichneten Untersuchungen blieb das Interesse an den Sulfinsäuren ein fast rein theoretisches, da man sie nur aus technisch wertvolleren Stoffen erlangen konnte. Erst in neuerer Zeit wurde die Aufmerksamkeit in erhöhtem Maße auf die *p* Toluolsulfinsäure gelenkt, da sie sich leicht in grösseren Mengen als Nebenprodukt bei der Fabrikation des bekannten künstlichen Süßstoffes, der unter dem Namen Saccharin im Handel sich befindet, gewinnen lässt. Dieses war der Anlass, dass die Technik, bezw. die angewandte Chemie sich mehr und mehr mit dieser Sulfinsäure und deren Verwertung beschäftigte. Doch hing ihre Gewinnung immer noch von der Fabrikation der Süßstoffe ab und ihr technischer Wert war daher ein geringer. Erst als es Gatter-

[1]) Ann. 119, 156.

[2]) B. 9, 1585; 9, 1636; 10, 2181; 18, 2493; 20, 2278; 24, 716; 26, 308; Ann. 142, 92; 145, 10; 284, 300; J. pr. Ch. 30, 177; 37, 208.

[3]) A ch. [6] 14, 443.

[4]) J. d. russ. chem. Ges. 11, 119.

mann[1]) gelungen war, das alte Landsbergsche[2]) Verfahren so auszuarbeiten, dass es eine allgemein anwendbare Methode wurde, die aromatischen Sulfinsäuren aus den Diazoniumsulfaten durch Einwirkung von schwefliger Säure in Gegenwart von Kupferpulver in befriedigender Ausbeute zu gewinnen, erlangten die Sulfinsäuren selbständige technische Bedeutung als leicht zugängliche Zwischenprodukte für die Darstellung von Mercaptanen, vieler schwer zugänglicher Sulfosäuren und einer Reihe für die pharmazeutische Chemie in Betracht kommender Oxydiarylsulfiden. Eine weitere Verbesserung dieser Herstellungsmethode durch Erhöhung der Ausbeute erzielte die Basler[4]) Chemische Fabrik, indem sie die von Gattermann angegebene Reaktion bei Gegenwart von Alkohol und Natriumbisulfit ausführte. Kurze Zeit nach dem Bekanntwerden der Gattermannschen Methode erschienen eine Reihe von Arbeiten über die Sulfinsäuren. Von speziellem Interesse war für die technische Chemie eine Arbeit von Hälssig[5]), er untersuchte die Einwirkung der *p* Toluolsulfinsäure auf Ammoniak und dessen organische Abkömmlinge und stellte u. a. fest, dass äquimolekulare Mengen Anilin, bezüglich überhaupt eines primären Amines und *p* Toluolsulfinsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung das entsprechende Salz geben. Ebenso erhielt er durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine alkoholische oder ätherische Lösung von *p* Toluolsulfinsäure das Ammoniumsalz derselben, bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel dagegen gelangte er zum Ammoniumsalz der *p* Toluolsulfonsäure, und in der Mutterlauge befand sich das *p* Toluoldisulfoxyd. Diese Umsetzung entspricht der folgenden Gleichung:

$$3\ C_6H_4CH_3SO_2H + NH_3 = CH_3C_6H_4SO_2SC_6H_4CH_3 + C_6H_4CH_3SO_3NH_4 + H_2O$$

[1]) B. 32, 1136; D. R. P. 95830, 13. 11. 96; D. R. P. 100702, 22. 9. 97.
[2]) B. 23, 1454.
[3]) B. 36, 107; D. R. P. 147634, 15. 11. 02.
[4]) D. R. P. 130119, 14. 8. 00.
[5]) J. pr. Ch. 56, 216.

Der ganze Prozess hat einen ähnlichen Verlauf wie die schon von Otto und Gruber[1]) beschriebene Zersetzung der *p* Toluolsulfinsäure in *p* Toluolsulfosäure, Wasser und *p* Toluoldisulfoxyd beim Erhitzen mit Wasser auf 120°:

$$3\ CH_3\ C_6\ H_4\ SO_2\ H \longrightarrow CH_3\ C_6\ H_4\ SO_3\ H + H_2\ O + CH_3\ C_6\ H_4\ SO_2\ SC_6\ H_4\ CH_3$$

Ferner machte Hälssig die Beobachtung, dass die meisten Salze der *p* Toluolsulfinsäure sich bei höherem Erhitzen zersetzen und stark gefärbte Schmieren geben. Durch Auskochen der beim Verschmelzen des *p* toluolsulfinsauren Anilins entstehenden Schmieren gelang es ihm eine, in weissen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 240° zu isolieren. E. v. Meyer[2]) und Gmeiner versuchten nun diesen Schmelzprozess aufzuklären. Es gelang ihnen, den schon von Hälssig erhaltenen Stoff vom Schmelzpunkt 240° als *p* toluolsulfonsaures Anilin zu identifizieren und ferner der Schmelze noch einen säurelöslichen Bestandteil, eine Base von der Formel $C_{13}\ H_{13}\ NS$ zu entziehen. Die Bildung von sulfosaurem Salze und die Abgabe von Wasser bei dem Schmelzvorgang veranlassten E. v. Meyer, den Reaktionsverlauf folgendermassen zu deuten:

1) $2\ CH_3\ C_6\ H_4\ SO_2\ NH_3\ C_6\ H_5 \longrightarrow CH_3\ C_6\ H_4\ SO_3\ NH_3\ C_6\ H_5 + CH_3\ C_6\ H_4\ SO\ N\ H_3\ C_6\ H_5$

2) $CH_3\ C_6\ H_4\ SO\ NH_3\ C_6\ H_5 - H_2\ O \longrightarrow CH_3\ C_6\ H_4\ SNH\ C_6\ H_5 \longrightarrow CH_3\ C_6\ H_4\ SC_6\ H_4\ NH_2$

Es findet also eine intramolekulare Oxydation statt und das entstandene Reduktionsprodukt geht unter Abspaltung von Wasser und gleichzeitiger Umlagerung, wie solche oft beobachtet werden, in ein Amin über.

Auch dieser Prozess verläuft analog der schon vorher angeführten Zersetzung der Sulfinsäuren in Sulfosäure, Wasser und Disulfoxyd beim Erhitzen mit Wasser

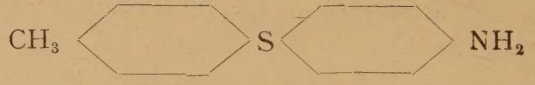
---

[1]) Ann. 145, 13.

[2]) J, pr. Ch. 63, 178.

auf 120°. Noch weitere Ähnlichkeit in ihrem Verhalten besitzen beide Reaktionen, denn wie Otto[1]) und Gruber die beim Erhitzen über 160° beobachtete Zersetzung und Bildung von Schwefeldioxyd als sekundäre Erscheinung bezeichnen, so ist sicher auch das Auftreten von Toluol, Toluidin, Schwefeldioxyd und thiokresolartigen Verbindungen beim Erhitzen der sulfinsauren Salze über 225°, wie es von Hälssig[2]), E. v. Meyer, Gmeiner[3]), E. Meyer[4]) und auch von mir bei den unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Schmelzversuchen festgestellt wurde, als sekundäre Zersetzung aufzufassen.

Wie schon aus den eben angeführten Formeln hervorgeht, sprechen die Entdecker die beim Schmelzprozess des Anilinsalzes entstehende Base als *p* Thio-*p*-tolylanilin an. In meiner Arbeit „Zur Kenntnis des *p* Thio-*p*-tolylanilins“[5]) (Dresden 1901) habe ich nun diesen Stoff näher untersucht und es gelang mir für diese angenommene Konstitutionsformel



eine Reihe ausschlaggebender Beweise zu finden. Dafür, dass ein Amin vorliegt, spricht die Bildung von Salzen, Aniliden und Amidderivaten der Kohlensäure und Thiokohlensäure, und zwar handelt es sich um ein primäres Amin, was hauptsächlich daraus zu ersehen ist, dass diese Verbindung die Isonitrilreaktion gibt, sich diazotieren lässt und sich zu Schiff'schen Basen kondensiert. Der Charakter als Sulfid wird bewiesen durch die Oxydationsprodukte des Monoacetylderivates, Sulfoxyd und Sulfon, und durch die Bildung des Sulfinjodids. Auch die vom Entdecker ausgesprochene Vermutung, dass die

[1]) Ann. 145, 13.
[2]) J pr. Ch. 56, 216.
[3]) J. pr. Ch. 63, 178.
[4]) J. pr. Ch. 68, 290.
[5]) J. pr. Ch. 68, 263.

Amidogruppe bei der Umlagerung in die Parastellung zum bindenden Schwefelatom trete, die ja erfahrungsgemäss bei ähnlichen Reaktionen bevorzugt ist, wird durch die Beobachtung der Chinonbildung bei der Oxydation der freien Base gestützt.

Zwei homologe Verbindungen derselben Konstitution stellten nun in der Folge E. v. Meyer, Gmeiner und E. Meyer[1]) her, indem sie die *o* und *m* Toluidinsalze der *p* Toluolsulfinsäure verschmolzen und so zu dem *p* Thio-*p*-tolyl-*o* bezw. *m*-toluidin gelangten. Beide wurden von E. Meyer charakterisiert. Wie nach meiner Feststellung der Konstitution dieser Stoffe vorauszusehen war, gelang es den oben genannten Autoren nicht, eine gleiche Base aus dem *p* Toluidinsalz zu erhalten. Es ist dies ein weiterer Beweis für die Paraständigkeit der Amidogruppe zum Schwefelatom in diesen Sulfiden. Während nun alle diese Schmelzen bei einer Temperatur um 200° ausgeführt wurden, stellte O. Hinsberg[2]) das *p* Thiophenylanilin durch Zusammenschmelzen von Benzolsulfinsäure mit einem grossen Überschuss von Anilinchlorhydrat und wenig Wasser bei Wasserbadtemperatur her. Auf ähnliche Weise erhielt er auch Oxydiarylsulfide, indem er Phenole mit Benzolsulfinsäure zusammen auf dem Wasserbade erhitzte. Auch Hinsberg erklärte diese Reaktionen wie E. v. Meyer schon vor ihm durch die Formeln:

$$1)\ 2\ C_6H_5SO_2H + C_6H_5NH_2,\ HCl = C_6H_5SO_2OH + C_6H_5SC_6H_4NH_2,\ HCl + H_2O$$

$$2)\ 2\ C_6H_5SO_2H + C_6H_5OH = C_6H_5SO_2OH + C_6H_5SC_6H_4OH + H_2O$$

Obwohl nun aus dem Vorhergesagten eigentlich ersichtlich ist, dass über Sulfinsäuren überhaupt und insbesondere über die *p* Toluolsulfinsäure eine Reihe weit ausgedehnter Untersuchungen gemacht worden sind, so ist es doch trotz alledem noch nicht gelungen, vollständig

---

[1]) J. pr. Ch. 68, 290.

[2]) B. 36, 114.

den intimeren chemischen Verlauf dieser Schmelzprozesse, bei denen sich jene vorher angeführten für die Technik nicht uninteressanten Amido- bezüglich Oxydiarylsulfide bilden, aufzuklären. Es schien infolgedessen wohl der Mühe wert, weiter in dieser Richtung zu arbeiten, um vielleicht durch neue Erfahrungen einen tieferen Einblick in dieses noch wenig bekannte Gebiet zu erlangen und sich ein Urteil über die praktische Verwendbarkeit dieser Sulfinsäureschmelzen bilden zu können. Daher hatte ich mir folgende Fragen als Aufgabe gestellt:

1. Ist die von Hälssig[1]) gemachte Beobachtung, dass Ammoniak und *p* Toluolsulfinsäure auch in einem andern Sinne auf einander einwirken, als in dem der Salzbildung, nur auf den Ammoniak beschränkt, oder reagieren die primären Amine in gleicher Weise?

2. Ist es möglich, auch ein *p* Thio-*p*-tolylnaphtylamin herzustellen, wie sich E. Meyer[2]) vergeblich bemüht hatte?

3. Lässt sich die von O. Hinsberg[3]) für die Benzolsulfinsäure angegebene Methode zur Herstellung der in Frage kommenden Sulfide ohne weiteres auf die *p* Toluolsulfinsäure übertragen?

4. Wie verhält sich *p* Toluolsulfinsäure einem Amin mit maskierter Amidogruppe gegenüber?

5. Wie verhalten sich Phenole bezüglich Naphtole bei höheren Temperaturen gegenüb r *p* Toluolsulfinsäure in Bezug auf die Farbstoffbildung?

In nachstehendem habe ich versucht, in der angegebenen Reihenfolge diese Fragen zu beantworten.

---

[1]) J. pr. Ch. 56, 216.

[2]) Dissertation Dresden 1902.

[3]) B. 36, 114.

I. Teil.

Einwirkung von primären Aminen auf *p* Toluolsulfinsäure.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, hat Hälssig[1]) die Beobachtung gemacht, dass, wenn Ammoniakgas in eine alkoholische oder ätherische Lösung von *p* Toluolsulfinsäure eingeleitet wird, sich das Ammoniumsalz bildet, wendet man dagegen eine Benzollösung der Sulfinsäure an und leitet in diese Ammoniakgas ein, so findet eine Umsetzung im Sinne der vorher angegebenen Gleichung statt. Drei Moleküle Sulfinsäure setzen sich unter Austritt von Wasser zu einem Molekül sulfosaurem Ammonium und zu einem Molekül Toluoldisulfoxyd um.

Bei diesem Vorgange kann man wohl kaum annehmen, dass die Lösungsmittel Alkohol, Äther einerseits, Benzol anderseits primär irgendwie das verschiedene Verhalten der Sulfinsäure verursachen sollten. Es ist viel wahrscheinlicher, dass hier das Ammoniak durch verschiedene Lösungskonzentration verschieden wirkt, einmal bei grosser Löslichkeit des Ammoniaks im Lösungsmittel direkt als Base und das andere Mal bei geringerer Löslichkeit nur als Katalysator. Eine gleiche katalytische Eigenschaft besitzt bekanntlich die Salzsäure, geringe Mengen davon genügen, um schon bei gewöhnlicher Temperatur eine wässerige Sulfinsäurelösung zur Zersetzung in Sulfosäure, Disulfoxyd und Wasser zu bringen.

---

[1]) Vergl. S. 6.

Um nun festzustellen, ob auch die organischen Abkömmlinge des Ammoniaks, die primären Amine, dasselbe Verhalten zeigen wie der Ammoniak selbst, wurden unter der obigen Annahme, dass die verschiedenen Umsetzungen nur auf verschiedenen Lösungskonzentrationen zurückzuführen seien, folgende Versuche angestellt:

1. Molekulare Mengen von *m* Toluidin und von *p* Toluolsulfinsäure wurden getrennt in Äther gelöst und die Sulfinsäurelösung schnell unter gutem Umrühren in die Toluidinlösung gebracht. Augenblicklich schieden sich grosse Mengen von Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 120° hatten. Die Analyse zeigte, wie anzunehmen war, dass das *p* toluolsulfinsaure *m* Toluidin vorlag. (Schmelzp. E. Meyer 119°).

Analyse:

0.1249 g Substanz gaben 0.2913 g CO_2 und 0.0740 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{17}SO_2N$:	Gefunden:
C 63.81%	63.61%
H 6.51%	6.59%

2. Änderte man nun das Mengenverhältnis der beiden Komponenten und nahm entsprechend der Gleichung

$$3\ \underset{(1)}{CH_3C_6H_4SO_2H} + \underset{(3)}{NH_2C_6H_4CH_3} = \underset{(1)}{C_6H_4CH_3SO_2SC_6H_4CH_3} + \underset{(4)}{CH_3C_6H_4SO_3NH_3C_6H_4CH_3} + H_2O$$

drei Moleküle Sulfinsäure und ein Molekül Toluidin, so schieden sich beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen, wie im ersten Falle, reichlich Krystalle ab. Dieselben waren zum Unterschied von *p* toluolsulfinsauren *m* Toluidin noch wesentlich schwerer in Äther löslich und wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Sie hatten den Schmelzpunkt 162° und die Analyse ergab, dass jetzt das *p* toluolsulfonsaure *m* Toluidin (E. Meyer Schmelzpunkt 161°) entstanden war.

Analyse:

0.1018 g Substanz gaben 0.2245 g CO_2 und 0,0561 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{17}SO_3N$:	Gefunden:
C 60.17%	60.14%
H 6.14%	6.12%

Zur Ergründung des weiteren Reaktionsvorganges wurde die zurückbleibende Mutterlauge eingedampft, es hinterblieben etwas rötlich gefärbte, krystallinische Krusten, die nach dem Umkrystallisieren farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 76° bildeten und sich leicht in Alkohol und Äther lösten, in Wasser dagegen waren sie nahezu unlöslich. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

Analyse:

0.1496 g Substanz gaben 0.3329 g CO_2 und 0.0668 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:		Gefunden:
C	60.38%	60.69%
H	5.07%	4.96%

Der Gleichung entsprechend war somit auch hier das *p* Toluoldisulfoxyd entstanden.

Ein Unterschied zwischen den beiden unter 1 und 2 angegebenen Reaktionen bestand darin, dass die zweite wesentlich langsamer vor sich ging. Während die erste Reaktion schon nach zwei bis drei Sekunden eintrat, so begann die zweite erst nach ca. zehn Sekunden und war nach bedeutend längerer Zeit beendet. Die Temperatur war in beiden Fällen 18°.

Noch an einem anderen Beispiele sei das Verhalten primärer Amine der *p* Toluolsulfinsäure gegenüber gezeigt.

Die beiden soeben durchgeführten Versuche wurden wiederholt mit Monoacetyl-*m*-phenylendiamin an Stelle des *m* Toluidins mit genau denselben Resultaten. Im ersten Falle entstand das noch nicht bekannte

p toluolsulfinsaure Monoacetyl-*m*-phenylendiamin

vom Schmelzpunkt 140°. Es verhielt sich genau wie die anderen sulfinsauren, primären Amine, indem das geschmolzene Salz bei ca. 150° unter Wasserabgabe eine violett gefärbte Masse bildete. Dieser sulfinsauren Base kommt folgende Formel zu:

$$\underset{(1)}{CH_3}\ C_6H_4\ \underset{(4)}{SO_2H},\ \underset{(3)}{NH_2}\ C_6H_4\ \underset{(1)}{NH\ CO\ CH_3}.$$

Analyse:

0.1500 g Substanz gaben 0.3220 g CO_2 und 0.0308 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}SO_3N_2$:		Gefunden:
C	58.77%	58.55%
H	5.92%	5.98%

Im zweiten Falle schied sich das ebenfalls noch unbekannte

p toluolsulfonsaure Acetyl-*m*-phenylendiamin

$$CH_3\,C_6\,H_4\,SO_3\,H,\,NH_2\,C_6\,H_4\,NH\,CO\,CH_3$$
$$(1)\qquad(4)\qquad(3)\qquad(1)$$

vom Schmelzpunkt 241° aus, das aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisierte.

Analyse:

0.1054 g Substanz gaben 0.2150 g CO_2 und 0.0548 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}SO_4N_2$:		Gefunden:
C	55.85%	55.63%
H	5.63%	5.78%

Aus der Mutterlauge konnte wiederum das Toluoldisulfoxyd (Schmelzpunkt 76°) isoliert werden.

Analyse:

0.1145 g Substanz gaben 0.2541 g CO_2 und 0.0531 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:		Gefunden:
H	5.07%	5.15%
C	60.38%	60.44%

Durch weitere zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass es zur Einleitung dieser Zersetzung der *p* Toluolsulfinsäure durchaus nicht nötig ist, das Mengenverhältnis der Sulfinsäure zum Anilin so zu wählen, dass drei Moleküle der Säure auf ein Molekül der Base kommen. Es genügen schon geringe Mengen eines primären Amins, um diese Reaktion hervorzubringen und soweit zu führen, dass nicht nur soviel Sulfosäure entsteht, als dem Amin zur Salzbildung entspricht, sondern die Zersetzung geht auch noch weiter in Gegenwart des sulfosauren Amins und es bildet sich freie Sulfosäure neben dem Disulfoxyd, ähnlich der schon erwähnten Zersetzung von Sulfinsäure in Gegenwart von Salzsäure.

Doch nicht nur die *p* Toluolsulfinsäure allein, sondern auch ihre Salze der primären Amine zersetzen sich in ätherischer oder alkoholischer Lösung, bezüglich Suspension, wenn noch freie *p* Toluolsulfinsäure in der Lösung vorhanden ist und zwar wirkt hier das sulfinsaure Amin einerseits als Katalysator auf die freie *p* Toluolsulfinsäure und anderseits zersetzt es sich selbst nach folgender Gleichung:

$$CH_3\,C_6\,H_4\,SO_2\,H,\,NH_2\,C_6\,H_5 + 2\,CH_3\,C_6\,H_4\,SO_2\,H = CH_3\,C_6\,H_4\,SO_3\,H,\,NH_2\,C_6\,H_5 + CH_3\,C_6\,H_4\,SO_2\,SC_6\,H_4\,CH_3 + H_2\,O$$

Einige Beispiele seien in folgendem dafür angeführt: *p* toluolsulfinsaures Anilin in Äther möglichst fein suspendiert mit einer ätherischen Lösung von *p* Toluolsulfinsäure, im Verhältnis von einem Molekül zu zwei Molekülen, zusammengebracht und 24 Stunden lang bei zirka 20° stehen gelassen, zeigten keine mit den Augen wahrnehmbare Veränderung. Der suspendierte Stoff wurde nun abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert und im Vacuum getrocknet. Er hatte den Schmelzpunkt von 238° (Schmelzpunkt des toluolsulfinsauren Salzes 118°), war in Äther fast unlöslich, sein Verhalten und die Analyse ergaben, dass sich das *p* toluolsulfosaure Anilin (E. v. Meyer, Schmelzpunkt 240°) gebildet hatte.

Analyse:

0.1085 g Substanz gaben 0.2345 g CO_2 und 0.0565 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}\,H_{15}\,O_3\,NS$:		Gefunden:
H	5.69%	5.79%
C	58.82%	58.94%

Nach dem Verdampfen der Mutterlauge hinterblieb, wie bei den entsprechenden früheren Versuchen, eine etwas rötlich gefärbte Substanz, die durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Sie hatte den Schmelzpunkt 76° und verhielt sich auch sonst wie das *p* Toluoldisulfoxyd.

Analyse:

0.1480 g Substanz gaben 0.3268 g CO_2 und 0.0690 g H_2O.

Berechnet für C_{14} H_{14} S_2 O_4:		Gefunden:
C	60.38%	60 22%
H	5 07%	5.18%

Bei einem zweiten Beispiel wurde das Anilinsalz durch das *p* toluolsulfinsaure *p* Toluidin ersetzt. Der Verlauf der Umsetzung war derselbe. Nach 24 Stunden hatte sich das sulfinsaure Salz nach obiger Gleichung in sulfosaures Toluidin und in Disulfoxyd umgewandelt. Der Schmelzpunkt des *p* toluolsulfosauren *p* Toluidins lag zwischen 198 bis 201°, E. Meyer gibt den Schmelzpunkt 189° an, diese Differenz kommt aller Wahrscheinlichkeit nach daher, dass E. Meyer das Salz nicht gereinigt hatte.

Analyse:
0.1190 g Substanz gaben 0.2633 g CO_2 und 0.0658 g H_2O.

Berechnet für C_{14} H_{17} SO_3 N:		Gefunden:
C	60.17%	60.34%
H	6.14%	6.09%

Das *p* Toluoldisulfoxyd konnte wie im ersten Beispiel aus der Mutterlauge isoliert werden.

Analyse:
0.1357 g Substanz gaben 0.3014 g CO_2 und 0.0649 g H_2O.

Berechnet für C_{14} H_{14} O_2 S_2:		Gefunden:
C	60.38%	60.57%
H	5.07%	5.31%

Die bei diesen Reaktionen entstandenen *p* toluolsulfonsauren Salze wurden ausser durch Feststellung des Schmelzpunktes und durch die Analyse noch auf nachstehende Weise charakterisiert: Sie wurden durch Kochen mit Natronlauge aufgespalten und die so erhaltenen Basen *m* und *p* Toluidin und Anilin durch den Schmelzpunkt ihrer Acetylverbindung identifiziert. Beim *p* toluolsulfosauren Acetyl-*m*-phenylendiamin spaltete sich naturgemäss bei dieser Operation auch die Acetylgruppe ab und das frei werdende *m* Phenylendiamin konnte durch seine Fähigkeit Bismarckbraun (hauptsächlich Phenylenbisazo-*m*-phenylendiamin) zu bilden, erkannt werden.

Mit dem *p* Toluoldisulfoxyd, das neben den toluolsulfosauren Salzen entsteht, wurde jedesmal noch als spezielle Reaktion die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure durchgeführt. Der dabei auftretende Geruch nach *p* Thiokresol war ein weiterer Identitätsbeweis für das Toluoldisulfoxyd.

Anlässlich dieser Versuche wurde gefunden, dass es zum Zwecke der Darstellung von *p* Toluoldisulfoxyd nicht nötig ist nach dem von Otto[1]) und Gruber angegebenen Verfahren zu arbeiten, und die *p* Toluolsulfinsäure mit Wasser auf 130° zu erhitzen, sondern es genügt schon, wenn man die Sulfinsäure mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser ca. sechs Stunden zum Kochen erhitzt. Die Reaktion, die dabei eintritt, lässt sich wie folgt formulieren:

$$CH_3\ C_6\ H_4\ SO_2\ H = CH_3\ C_6\ H_4\ SO_2\ SH_4\ C_6\ CH_3 + CH_3\ C_6\ H_4\ SO_3\ H + H_2\ O$$

Man erhält so mindestens 90% der Theorie an *p* Toluoldisulfoxyd vom Schmelzpunkt 76°.

Analyse:

0.1130 g Substanz gaben 0.2511 g CO_2 und 0.0550 g H_2O.

0.1677 g Substanz gaben 0.2838 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}\ H_{14}\ S_2\ O_2$:		Gefunden:
C	60.38%	60.60%
H	5.07%	5.41%
S	23.05%	23.24%

Aus der Mutterlauge konnte eine gleich hohe Ausbeute an *p* Toluolsulfosäure isoliert werden vom Schmelzpunkt 92°. Sie wurde identifiziert durch ihr Anilinsalz, das den Schmelzpnnkt 240° zeigte.

[1]) Ann. 145, 13.

II. Teil.

Verhalten der *p* toluolsulfinsauren Naphtylamine beim Erhitzen.

E. Meyer[1]) hat schon Versuche angestellt, dem *p* Thio-*p*-tolylanilin analoge Basen aus dem *p* toluolsulfinsauren *α* und *β* Naphtylamin herzustellen und zwar durch Verschmelzen[2]) dieser Salze bei höheren Temperaturen. Es gelang ihm in beiden Fällen durch Auskochen der Schmelze mit Wasser krystallisierende Stoffe zu isolieren, die er als *p* toluolsulfosaure Salze ansprach. Ein weiteres Verfolgen des Schmelzvorganges scheiterte an der Schwierigkeit, die freiwerdenden, hochsiedenden Naphtylamine aus der Schmelze zu entfernen.

Zuerst habe ich das Verhalten des *p* toluolsulfinsauren *α* Naphtylamins untersucht. Dieses Salz wurde erhalten durch Zusammengiessen von ätherischen Lösungen äquimolekularer Mengen der Säure und der Base. Es scheidet sich dabei in kleinen Krystallnädelchen ab, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hatten die Krystalle den Schmelzpunkt 140° (E. Meyer 146°). Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Äther.

Analyse:

0.1399 g Substanz gaben 0.3512 g CO_2 und 0.0733 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}SO_2N$:		Gefunden:
C	68.18%	68.46%
H	5.72%	5.82%.

Beim Erhitzen im Versuchsröhrchen beginnt das Salz bei ca. 155° Wasser abzugeben, bei ca. 165° färbt es sich

[1]) Dissertation, Dresden S. 10.

[2]) Gmeiner J. pr. Ch. 63, 178.

blauviolett, wird die Temperatur noch weiter gesteigert, so fängt bei ca. 225° eine tiefer gehende Zersetzung an, die sich durch erneute Gasentwicklung kund gibt und bei ca. 245° in eine Verkohlung übergeht.

Wie schon E. v. Meyer[1]) und E. Meyer[2]) bei ihren Versuchen feststellten, wird bei diesen Schmelzprozessen der sulfinsauren Salze ein Teil der angewendeten Base frei.

Ehe nun die Versuche mit grossen Mengen *p* toluolsulfinsaurem *α* Naphtylamin angestellt werden konnten, war daher die Frage zu lösen, in welcher Weise das freiwerdende *α* Naphtylamin zu beseitigen sei. Obwohl nun der Siedepunkt des *α* Naphtylamins erst bei 300° liegt, so hat es anderseits die Eigenschaft schon weit vorher zu sublimieren. Ausserdem löst es sich, wenn auch in geringen, so doch wenigstens in wägbaren Mengen (0.167 g in 100 cc kaltem Wasser[3]), in Wasser und es ist etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Es war also der Schmelzprozess so zu leiten, dass schon während dieses Prozesses möglichst viel von dem entstehenden *α* Naphtylamin wegsublimierte, ohne dass eine Verkohlung der Schmelze eintrat, der Rest des *α* Naphtylamins liess sich dann durch Auskochen mit Wasser oder durch Einleiten von Wasserdämpfen beseitigen. Um nun bei der zweiten Operation den Endpunkt erkennen zu können, war es nötig, auf möglichst einfache und schnelle Weise das *α* Naphtylamin in der beim Auskochen der Schmelze oder beim Durchleiten von Wasserdampf erhaltenen Flüssigkeit nachzuweisen.

Nach der von Liebermann[4]) angegebenen Methode lassen sich die geringsten Spuren von *α* Naphtylamin folgendermassen feststellen: Eine Lösung von *α* Naphtylamin in Alkohol oder Eisessig wird auf Zusatz von wenig salpetrigsäurehaltigen Alkohol gelb und auf

---

[1]) J. pr. Ch. 63, 178.
[2]) Dissertation, Dresden S. 39.
[3]) Ballo B. 3, 675,
[4]) A. 183, 265.

weiteren Zusatz von Salzsäure entsteht eine rote bis violette Färbung, sie beruht auf der Bildung von Azoaminonaphtalin. Diesen Nachweis habe ich nun wie nachstehend modifiziert. Das auf α Naphtylamin zu untersuchende Waschwasser, bezüglich das wässrige Destillat wird mit einigen Tropfen schwach saurer Diazobenzolchloridlösung versetzt, nach einigem Stehen färbt sich dann bei Anwesenheit der geringsten Spuren von α Naphtylamin die Flüssigkeit rot bis violett durch Bildung von Azoaminonaphtalin. Auf diese Weise lässt sich sogar eine quantitative Bestimmung des α Naphtylamins in Wasser kolorimetrisch durchführen.

Nach einer Reihe von Versuchen wurde nun der Schmelzprozess des *p* toluolsulfinsauren α Naphtylamins in grösserem Masstabe wie folgt ausgeführt. Das lufttrockene Salz wurde in einer Retorte langsam bis auf 200° im Metallbad erhitzt und ca. 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gelassen, dann noch innerhalb zweier Stunden die Temperatur bis auf 220° gesteigert.

Bei normalem Verlaufe dieser Schmelze gehen im wesentlichen nur Wasser und α Naphtylamin über und zwar betrug die Menge des Wassers im Mittel ca. 10% und die des Naphtylamins ca. 1—2% des angewandten Salzes.

Es hinterblieb eine dunkel gefärbte, pechähnliche Masse, die mit heissem Wasser so lange extrahiert wurde, bis in der Flüssigkeit, mittels der vorher angegebenen Probe, kein α Naphtylamin mehr nachweisbar war. Aus den dabei im Anfang erhaltenen Lösungen schieden sich beim Erkalten grössere Mengen schöner, rötlich gefärbter Krystalle aus, diese wurden mehrmals aus Wasser und Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und dann nochmals in Alkohol gelöst und mittels Äther ausgefällt. Die so erhaltenen Krystallnädelchen schmelzen zwischen 245 bis 249°.

---

[1]) Norton, Otten (Am. 10. 144) geben als Schmelzpunkt 239° an.

Nach den schon bekannten, analogen Schmelzvorgängen anderer sulfinsaurer Salze musste es sich um das *p* toluolsulfosaure[1]) *α* Naphtylamin handeln, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse:

0.1185 g Substanz gaben 0.2821 g CO_2 und 0 0596 H_2O

Berechnet für C_{17} H_{17} SO_3 N:		Gefunden:
C	64 71%	64.92%
H	5 43%	5.59%

Ausserdem spaltete sich beim Kochen mit Alkalien *α* Naphtylamin ab, das durch seinen charakteristischen Geruch und seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde. Die Menge des erhaltenen Salzes betrug ca. 20% auf das toluolsulfinsaure Salz berechnet.

Die durch Wasser erschöpfte Schmelze wurde nun wiederholt mit 10prozentiger Salzsäure, zuletzt mit Schwefelsäure von gleicher Konzentration ausgekocht und die heiss filtrierten Lösungen zur Krystallisation beiseite gestellt.

Die zurückbleibende Masse war nach dieser Behandlung nahezu fest geworden, sie löste sich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit schön rotvioletter Farbe, doch konnte aus keinem Lösungsmittel ein krystallinischer Körper wiedererhalten werden. Es schieden sich beim Verdunsten der Lösungsmittel jedesmal Farbstoffschmieren aus, die nach einiger Zeit fest wurden, ohne das geringste krystallinische Gefüge erkennen zu lassen. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol wurden diese Schmieren nach Möglichkeit gereinigt. Ihre Farbkraft war ziemlich stark, sie färbten in alkoholischer Lösung Wolle schön rotviolett an. Das sonstige Verhalten war dasselbe wie das der von Hälssig[1]), Gmeiner[2]) und E. Meyer[3]) aus den analogen Schmelzen erhaltenen Farbstoffe. Qualitativ waren auch hier Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und

---

[1]) J. pr. Ch. 56. 216.

[2]) J. pr. Ch. 63. 181.

[3]) Dissertation, Dresden 1902, 41.

Schwefel nachzuweisen. Irgendwelchen technischen Wert kann diesem Farbstoffe trotz seiner Klarheit ebenso wenig zuerkannt werden, wie den aus dem Anilin-, *o* und *m* Toluidinsalze entstandenen, da er gleich diesen licht- und waschunecht ist.

Die nun vorher durch Auskochen erhaltenen sauren Lösungen zeigten nach dem Erkalten verfilzte, etwas gefärbte Krystalle, die der Analogie nach als salzsaures, bezüglich schwefelsaures Salz der gesuchten Base des *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamins zu betrachten waren. Die Ausbeute stellte sich als äusserst gering heraus und betrug im Höchstfalle 3% (die freie Base auf das sulfinsaure Salz berechnet), sie blieb also weit hinter den Ausbeuten an Base aus den Anilin- und Toluidinsalzen (10 — 12%) zurück, wahrscheinlich infolge des langwierigen Auskochens der Schmelze mit Wasser.

Die so erhaltenen Salze wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Und obwohl sie, wie aus den später folgenden Analysen zu ersehen ist, keine wesentlichen Mengen von Verunreinigungen enthalten konnten, war es absolut nicht möglich, die Base in einem krystallisierbaren und vor allem analysierbaren Zustande zu erhalten, sie zeigte somit genau dasselbe Verhalten wie das *p* Thio-*p*-tolyl-*m*-toluidin. Beim Versetzen der Salzlösungen mit Alkalien schied sich die Base als bräunliche Schmiere ab, die sich in Alkohol, Äther, Eisessig auflöste, aber sich beim Verdunsten der Lösungsmittel immer wieder als die gleiche Schmiere ausschied. Dieses Verhalten der Base scheint auf geringe Verunreinigungen derselben zu beruhen, die zu entfernen vorläufig noch nicht gelungen ist. Für diese Annahme spricht die Beobachtung, dass die im folgenden beschriebenen Reaktionen, die mit der freien Base ausgeführt wurden, bei weitem nicht so glatt und mit denselben Ausbeuten verliefen wie z. B. beim Thiotolyanilin, doch zeigten sie zur Genüge, dass die nach der Analogie zu erwartende Base wirklich vorlag.

Salze des *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamins.

1. Salzsaures *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamin.

$$CH_3\ C_6\ H_4\ SC_{10}\ H_6\ NH_2,\ HCl$$

Der aus der Schmelze des toluolsulfinsauren Salzes mittels 10prozentiger Salzsäure extrahierte Stoff wurde nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nochmals in heissem, absolutem Alkohol gelöst und während des Erkaltens trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das dabei auskrystallisierende Salz hatte einen Schmelzpunkt von 215 bis 220°. Es bildet schwach rosa gefärbte Nädelchen und löst sich in heissem Alkohol oder Eisessig, schwer löslich dagegen ist es in Äther. In Wasser dissociert es ausserordentlich stark.

Analyse:

0.1660 g Substanz gaben 0.4131 g CO_2 und 0.0851 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}\ H_{16}\ SN\ Cl$:		Gefunden:
C	67.62%	67.87%
H	5.34%	5.69%

2. Schwefelsaures *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamin.

$$[CH_3\ C_6\ H_4\ SC_{10}\ H_6\ NH_2\ ]_2,\ H_2\ SO_4$$

Das beim Auskochen der Schmelze mit Schwefelsäure erhaltene Salz wurde genau wie das salzsaure Salz gereinigt und zum Schluss gleichfalls in heissem, absolutem Alkohol gelöst und während des Erkaltens einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Die sich ausscheidenden, ganz schwach gefärbten Krystallnadeln schmolzen bei 180—185°, sie lösten sich in Alkohol und Eisessig. In wässriger Lösung trat auch eine starke Dissociation des Salzes ein.

Analyse:

0.2018 g Substanz gaben 0.0743 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{34}\ H_{32}\ S_3\ N_2\ O_4$:		Gefunden:
SO_4	15.28%	15.46%

Die Schwefelsäurebestimmung wurde in stark mit Wasser verdünnter, alkoholischer Lösung ausgeführt.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf *p* Thio-*p*-tolyl α naphtylamin.

Die ätherische Lösung der freien Base, die man durch Schütteln des Sulfats mit Sodalösung und Äther erhält, wurde nach dem Trocknen mittels Pottasche mit Carbanil in geringem Überschuss versetzt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse, die nach vorherigem Abwaschen mit Äther durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wurden. Diese Krystalle hatten den Schmelzpunkt 210°. In Alkohol und Äther waren sie leicht löslich. Nach Entstehungsweise, Verhalten und Analyse lag der

p Thio-*p*-tolyl α naphtylamin-Phenylharnstoff vor.

$$\begin{matrix} & & NH\ C_{10}\ H_6\ SC_6\ H_4\ CH_3 \\ & \diagup & \\ CO & & \\ & & NH\ C_6\ H_5 \end{matrix}$$

Analyse:

0,2116 g Substanz geben 14 ccm N bei 10° und 722 mm.

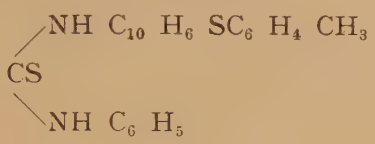
Berechnet für $C_{24}\ H_{20}\ N_2\ SO$:	Gefunden:
N 7,31%	7.52%

Einwirkung von Phenylsenföl auf *p* Thio-*p*-tolyl-α Naphtylamin.

Eine wie vorher bereitete trockene, ätherische Lösung der Base wurde mit Phenylsenföl im geringen Überschuss versetzt. Nachdem der Äther verdunstet war, hinterblieb zuerst eine Schmiere, aus der sich nach einiger Zeit bräunlich gefärbte Krystallblättchen abschieden. Dieselben wurden aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Der Stoff krystallisierte schwer aus seinen Lösungsmitteln aus, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Zersetzungsprodukten, die schwer zu entfernen sind. Die Krystalle hatten einen Schmelzpunkt von 155°. Seiner

Entstehung nach, und nach dem Analysenergebnis hatte sich der erwartete

p Thio-*p*-tolyl α naphtylamin phenylthio-harnstoff



gebildet.

Analyse:

0.1056 g Substanz gaben 0.2776 g CO_2 und 0.0501 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2S_2$:		Gefunden:
C	71.94%	71.69%
H	5.03%	5.27%.

Das Thiotolyl α naphtylamin lässt sich ganz in der üblichen Weise diazotieren, es wurde eine Suspension des salzsauren Salzes angewendet und die Diazotierung bei 0° ausgeführt. Die so erhaltene α Diazothiotolylnaphtalinchloridlösung wurde einmal mit R-salz (2. 3. 6. Naphtoldisulfosäure) und das andere Mal mit *m* Phenylendiamin gekuppelt.

Der R-salzfarbstoff, die

p-Thio-*p*-tolyl naphtalinazo 2. 3. 6. naphtoldisulfosäure

ist durch Eingiessen der Diazotierung in die auf 5° abgekühlte, sich in kleinem Überschuss (5%) befindliche R-salzlösung hergestellt worden, letztere enthielt eine vier Molekülen entsprechende Menge Soda gelöst. Der Farbstoff schied sich grösstenteils aus, er färbte Wolle blaurot an und zeigte eine grössere Affinität zur Pflanzenfaser, wie der analoge α Naphtylaminfarbstoff. Einen technischen Vorteil bot dieser Farbstoff nicht, ausserdem war er ziemlich lichtunecht.

Seiner immerhin schönen Nüance wegen wurde noch ein Lack dieses Farbstoffes auf folgende Weise

hergestellt: Drei Teile des Farbstoffes wurden in 250 Teilen Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem Umrühren in eine Mischung einfliessen gelassen, die durch sorgfältiges Anschlemmen von fünf Teilen einer zehnprozentigen Tonerdehydratpaste mit Wasser hergestellt worden war. Das so erhaltene Gemisch wurde nun mit einer fünfprozentigen Chlorbaryumlösung bis zur Beendigung der Ausfällung des Farbstoffes versetzt und der so erhaltene Farblack nach gutem Auswaschen und Trocknen in der üblichen Weise fertig gemacht und auf seine Lichtechtheit geprüft. Das Resultat war kein günstiges. Der zweite Azofarbstoff, das

p Thio-*p*-tolylnaphtalin azo *m* phenylendiamin

wurde nach Art der Chrysoidine[1]) hergestellt, d. h. die Diazothiotolylnaphtalinchloridlösung wurde in die salzsaure Lösung des Diamins gegossen, beide Komponenten waren in molekularen Verhältnissen vorhanden. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde die Lösung nach und nach mit einer Menge, entsprechend vier Molekülen, essigsaurem Natron versetzt, der ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert und mit Salzsäure (entsprechend zwei Molekülen) verrührt und getrocknet. Er verhielt sich ganz wie die übrigen Chrysoïdine, er färbte tannierte Baumwolle und Wolle mit schön rotbrauner Nüance an und war ebenso lichtunecht.

Also beide aus *p* Thiotolyl *α* naphtylamin hergestellte Farbstoffe haben den grossen Nachteil der Lichtunechtheit. Da sie sonst keine besonderen Vorzüge haben und ausserdem die Herstellungskosten sehr hoch wären, so sind sie vom praktischen Standpunkte aus bedeutungslos.

Während aus der Schmelze des *α* Naphtylaminsalzes unzweifelhaft eine dem *p* Thio-*p*-tolylanilin analoge Base isoliert und als solche identifiziert werden konnte, wie im Vorherstehenden gezeigt worden ist, gelang es mir nicht

[1]) A. W. Hofmann B. 10, 213, 388. Witt B. 10, 350, 654.

aus der Schmelze des β Naphtylaminsalzes das entsprechende Sulfid zu erhalten.

Die Versuche hierüber sind im folgenden des näheren ausgeführt.

Das als Ausgangsmaterial dienende toluolsulfinsaure β Naphtylamin wurde auf dieselbe Weise wie das α Salz hergestellt, es hatte den Schmelzpunkt[1]) 146°.

Analyse: 0.1398 g Substanz gaben 0.3488 g CO_2 und 0.0721 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}SO_2N$:		Gefunden:
C	68.18%	68.05%
H	5.72%	5.73%

Beim Erhitzen gab dieses Salz bei ca. 150° Wasser ab und färbte sich rotviolett, diese Farbe änderte sich bei ca. 205° in ein schmutziges Rot um. Über 220° erwärmt, trat eine tiefere Zersetzung ein, die bei weiterem Erhöhen der Temperatur bis zur Verkohlung ging.

Das β Naphtylamin besitzt nun einen nahezu gleich hohen Siedepunkt wie das α Naphtylamin, hat aber auch die gleichen Eigenschaften, sich in Wasser zu lösen und mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Der Schmelzprozess konnte daher genau so wie beim α Naphtylaminsalz geleitet werden. Auch die Aufarbeitung wurde in derselben Weise wie dort durchgeführt.

Als sehr empfindliches Reagens auf β Naphtylamin bewährte sich für diesen Fall diazotierte *p* Sulfanilsäure. Einige Kryställchen davon erzeugten in wässrigen Lösungen, die nur ganz geringe Spuren von β Naphtylamin enthielten, noch eine deutliche gelbe Färbung. Allgemein lässt sich diese Reaktion aber nicht anwenden, da die diazotierte Sulfanilsäure ähnliche Färbungen auch mit andern Amidoverbindungen und Phenolen gibt.

Der Verlauf der Schmelze zeigte nur insofern ein auffallendes Verhalten, als sich nicht unbedeutende Mengen von SO_2 entwickelten. Bei der Extraktion mit Wasser wurde das entsprechende *p* toluolsulfosaure

[1]) E. Meyer, Dissertation, Dresden, S. 10 gibt 126° an.

β Naphtylamin erhalten. Das durch Umkrystallisieren gereinigte Salz hatte einen Schmelzpunkt[1]) von 215° und löste sich leicht in Alkohol und Wasser, schwer dagegen in Äther. Beim Kochen mit Natronlauge spaltete sich β Naphtylamin ab, das durch seinen Schmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Analyse:

0.1809 g Substanz gaben 0.4281 g CO_2 und 0.0886 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}SO_3N$:	Gefunden:
C 64.72%	64.54%
H 5.43%	5.44%

Die Ausbeute an sulfosaurem Salze war eine aussergewöhnlich hohe, sie betrug annähernd 40% auf das sulfinsaure Salz berechnet.

Die Entfernung des β Naphtylamins aus der Schmelze bot keine so grossen Schwierigkeiten, wie es beim α Naphtylamin der Fall war, schon nach drei- bis viermaligem Auskochen waren nur noch Spuren vorhanden. Die nach dem Ausziehen mit Wasser zurückbleibende Schmiere wurde nun wie beim α Salz mit zehnprozentiger Salz- bezüglich Schwefelsäure behandelt. Aus den so erhaltenen sauren Lösungen schieden sich aber nur Spuren eines krystallinischen Stoffes ab, auch beim Eindampfen der Lösungen war das Resultat kein wesentlich besseres. Allem Anscheine nach waren die wenigen Krystalle, die erhalten wurden, irgend welche Zersetzungsprodukte und keine dem *p* Thio-*p*-tolylanilin analoge Verbindungen. Das *p* toluolsulfinsaure β Naphtylamin verhält sich demnach anders wie das gleiche α Naphtylaminsalz, jedenfalls weil bei ihm die Sulfidbildung in Parastellung zur Amidogruppe nicht möglich ist.

Die nach der vorhergehenden Behandlung zurückbleibende Masse löste sich in Alkohol mit schmutzigroter Farbe, sonst verhielt sie sich ganz wie die des α Salzes, nur dass ihre Konsistenz weicher war und sie bedeutend weniger Farbstoff enthielt, der schon infolge seiner unbrauchbaren Nüance wertlos war.

[1]) E. Meyer Dissertation, Dresden, S. 10 gibt 200° an.

III. Teil.

Darstellung des *p* Thio-*p*-tolylanilins bei Wasserbadtemperatur.

Hinsberg[1]) gelangt zu dem *p* Amidodiphenylsulfid oder wie es sich noch bezeichnen lässt, *p* Thiophenylanilin, indem er eine Mischung von einem Teil Benzolsulfinsäure mit $4^1/_2$ Teilen Anilinchlorhydrat und wenig Wasser längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Er erhält so ein Gemisch von Phenyldisulfoxyd, kleinen Mengen Amidodiphenylsulfoxyds, unveränderten salzsauren Anilins und als Hauptprodukt eben jenes *p* Thiophenylanilin. Betreffs der Ausbeute gibt er nur an, dass er „reichliche Mengen" des unreinen Körpers erhalten hat.

Es wurde nun untersucht, ob sich die *p* Toluolsulfinsäure genau so verhält wie die Benzolsulfinsäure und mit salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade *p* Thio-*p*-tolylanilin bildet, d. h. ob eine Umsetzung nach folgender Gleichung stattfindet.

$$2\ CH_3\ C_6\ H_4\ SO_2\ H + C_6\ H_5\ NH_2,\ HCl = C_6\ H_4\ CH_3\ SO_2\ OH + CH_3\ C_6\ H_4\ SC_6\ H_4\ NH_2,\ HCl + H_2\ O$$

Doch nicht nur die Möglichkeit dieser Reaktion wurde geprüft, sondern auch ob auf diese Weise vielleicht höhere Ausbeuten von Thiotolylanilin erzielt werden konnten.

Nach mehreren Vorversuchen zeigte es sich, dass nach der im folgenden angegebenen Methode die vorherstehende Umsetzung mit den günstigsten Resultaten verläuft: 22 g *p* Toluolsulfinsäure wurden mit 90 g Anilinchlorhydrat gemischt, dabei begann die Mischung sich schon zu verflüssigen, und nach Zusatz von 10 cc Wasser

[1]) B. 36, 114.

vier Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, das verdampfende Wasser wurde immer wieder ersetzt. Dann giesst man die Reaktionsmasse in ca. 100 cc Wasser, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben ca. 0.5 g Toluoldisulfoxyd, das durch seinen Schmelzpunkt 76° und sein Verhalten gegen die Lösungsmittel sich kennzeichnete und ausserdem bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure den typischen Geruch nach *p* Thiokresol gab.

Analyse:

0.1072 g Substanz gaben 0.2363 g CO_2 und 0.0489 g H_2O.

Berechnet für C_{14} H_{14} O_2 S_2:		Gefunden:
C	60.38%	60.13%
H	5.07%	5.07%

Die ausgeätherte, salzsaure Lösung wurde nach dem Alkalischmachen mit fester Soda mittels Wasserdampf von dem freigewordenen Anilin befreit. In der zurückbleibenden, erkalteten Flüssigkeit befanden sich nun eine grössere Menge eines etwas bräunlich gefärbten Niederschlages, der abfiltriert und einmal mit ca. 50 cc Wasser ausgekocht wurde. In diesem Wasser hatten sich Spuren eines organischen Stoffes gelöst, den zu identifizieren seiner geringen Menge wegen nicht gelang. Der in Wasser unlösliche Teil liess sich sehr leicht durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten. Die auf diese Weise entstandenen Krystallnadeln hatten den Schmelzpunkt 72°. Ihrem Verhalten nach war diese Verbindung vollkommen identisch mit dem *p*-Thio-*p*-tolylanilin.[1]) Sein salzsaures Salz hatte den Schmelzpunkt 188°, die Analyse[2]) desselben ergab folgende Resultate:

Analyse:

0.1395 g Substanz gaben 0.0782 g Ag Cl.

Berechnet für C_{13} H_{14} NS Cl:	Gefunden:
Cl 14.09%	13.84%

[1]) J. pr. Ch. 68, 263.

[2]) Ausgeführt nach den von mir an andrer Stelle gemachten Angaben (Dissertation, Dresden S. 10).

Molekulare Mengen von der Base und von Benzaldehyd in alkoholischer Lösung zusammengebracht, ergaben das in seidenglänzenden Blättchen krystallisierende Benzyliden-*p*-thio-*p*-tolylanilin, welches nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 99° hatte.

Analyse:
0.3865 g Substanz gaben 16.1 cc N bei 10° und 710 mm.

Berechnet für C_{20} H_{17} SN:	Gefunden:
N 4.63%	4.66%

Auch die Diazotierung des Stoffes mit R-salz gekuppelt, erzeugte denselben Farbstoff, wie ich ihn schon früher[1]) aus Thiotolylanilin und R-salz hergestellt habe. Die Identität wurde durch Vergleich der Ausfärbungen auf Wolle nachgewiesen.

Die Ausbeute an Thiotolylanilin betrug 20% (auf die Toluolsulfinsäure berechnet), sie war also nur ein klein wenig höher, wie die beim Verschmelzen des sulfinsauren Anilins bei 200° erhaltene[2]), aber immerhin bot diese Methode insofern Vorteile, als man es hier nicht mit den lästigen Farbstoffschmieren zu tun hatte. Anderseits freilich muss man auch wieder berücksichtigen, dass mit einem sehr grossen Überschuss von Anilin gearbeitet werden muss, welches zwar zum grössten Teil wieder gewonnen wird, aber ohne Zweifel ist bei der Beurteilung der Arbeitsweise dieser Faktor mit in Rechnung zu ziehen.

---

[1]) Dissertation, Dresden, S. 49.

[2]) E. v. Meyer, J. pr. Ch. 63, 179 erhielt 19%.

IV. Teil.

Einwirkung der *p* Toluolsulfinsäure auf Amine mit maskierter Amidogruppe.

Im Laufe der Schmelzversuche wurde die Beobachtung gemacht, dass es durchaus nicht erforderlich ist, um zu den Sulfiden zu gelangen, bei dem Schmelzprozess die sulfinsauren Salze zu nehmen, sondern man erhält dieselben Resultate beim Verschmelzen molekularer Mengen von Sulfinsäure und Base. Nach dem Hinsberg'schen Verfahren tritt die Umsetzung von Sulfinsäure zu Sulfiden und Sulfosäure sogar mit den salzsauren Aminen ein. Aber in beiden Fällen ist eine intermediäre Bildung von sulfinsauren Aminen wohl denkbar. Es war nun von Interesse, das Verhalten eines Amins gegen Sulfinsäure zu prüfen, dessen Amidogruppe durch Einführung eines Radikals nicht mehr imstande ist, ohne weiteres Salze zu bilden.

Zu diesem Zwecke wurde das Acetanilid genommen, das bekanntlich erst bei 295° unzersetzt siedet und also bei dem Optimum 200 bis 220° der bisher ausgeführten Schmelzen an und für sich noch vollständig unverändert bleibt. Mischt man ungefähr gleiche Teile Acetanilid und Toluolsulfinsäure, so backt die Masse schon während des Mischens zusammen und wird weich. Beim Erwärmen beginnt das Ganze flüssig zu werden, bis es bei ca. 100° vollständig geschmolzen ist. Nachdem die Temperatur bis auf 120° gestiegen ist, treten Essigsäuredämpfe auf, die ihr Maximum mit 150° erreichen. Um 175° herum

färbt sich die Schmelze und zwar ganz analog, wie bei Verwendung des sulfinsauren Salzes nimmt die Masse eine schöne, blaue Farbe an. Wenn die Temperatur von 200° überschritten wird, hört die Essigsäure- bezüglich Wasserentwicklung auf, bis bei 225° eine tiefere Zersetzung eintritt, die bei 240° in Verkohlung übergeht. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde nun der Schmelzprozess auf folgende Weise mit grösseren Mengen durchgeführt.

Je ein Molekül *p* Toluolsulfinsäure und Acetanilid wurden möglichst gut gemischt und dann in einer Retorte im Metallbade innerhalb vier Stunden auf 200° erhitzt. Dabei destillierte, wie schon der Vorversuch zeigte, Essigsäure ab und zwar ca. 30% (aus 50 g Sulfinsäure 15—20 g) Essigsäure von einem achtzigprozentigem Gehalt an CH_3 COOH (volumetrisch bestimmt). Ausserdem sublimierte eine geringe Menge einer Substanz über, vom Schmelzpunkt 46°. Eine Schwefelbestimmung davon gab folgendes Resultat:

Analyse:
0.1094 g Substanz gaben 0.0749 g Ba SO_4, das sind 9.42% S.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich dieser Stoff in der Wärme mit schön grüner Farbe, die bei grösserem Erhitzen in ein Rotblau umschlug. Die Krystalle, direkt im Reagensglas erwärmt, entwickelten einen Thiokresol ähnlichen Geruch. Weitere Reaktionen, bezüglich Bestimmungen liessen sich, der sehr geringen Ausbeute wegen, leider nicht machen.

Nachdem die Schmelze die Temperatur von 200° erreicht hatte, wurde in dem Zeitraum von einer halben Stunde die Temperatur noch auf 220° erhöht und dann das nahezu feste Endprodukt mit Wasser ausgekocht, bis die abfiltrierte Flüssigkeit nach dem Verdampfen fast keinen Rückstand hinterliess. Das extrahierte Schmelzprodukt wurde nun ganz, wie es bei der α Naphtylaminschmelze angegeben ist, mit zehnprozentiger Salz- bezüglich Schwefelsäure ausgezogen.

Aus den erhaltenen neutralen Lösungen krystallisierten beim Erkalten schöne, grosse, noch etwas gefärbte Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle resultierten Krystalle vom Schmelzpunkt 240°. Sie verhielten sich ganz wie das *p* toluolsulfosaure Anilin und auch die Analyse rechtfertigte die Annahme vollständig, dass dieses Salz vorlag:

Analyse:

0.1055 g Substanz gaben 0.2285 g CO_2 und 0.0560 g H_2O.

Berechnet für C_{13} H_{15} SO_3 N:		Gefunden:
C	58.82	59.07
H	5.69	5.90

Aus der salzsauren und ebenso aus der schwefelsauren Auskochung schieden sich genau wie bei den analogen Lösungen der Schmelze des toluolsulfinsauren[1]) Anilins Krystalle aus, die sich wie die entsprechenden Thiotolylanilinsalze verhielten. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol zeigten sie die Schmelzpunkte 188,5° bezüglich 212°. Die daraus durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit wässrigem Ammoniak gewonnene freie Base hatte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle den Schmelzpunkt 72°. Mit Benzaldehyd gab sie die charakteristischen, seidenglänzenden Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 99° und von der Zusammensetzung des Benzyliden-*p*-thio-*p*-tolylanilins.[2])

Analyse:

0.1309 g Substanz gaben 0.3799 g CO_2 und 0.0689 g H_2O.

Berechnet für C_{20} H_{17} SN:		Gefunden:
C	79.15%	79.15%
H	5.65%	5.85%
N	4.63%	4.60%

Nach diesem ganzen Verhalten der durch Säuren der Schmelze entzogenen Base war kein Zweifel mehr, dass tatsächlich das *p* Thio-*p*-tolylanilin entstanden war.

Diese Resultate zeigen, dass also selbst eine Acetylgruppe eine Amidoverbindung nicht vor der Einwirkung

[1]) Gmeiner J. pr. Ch. 63, 178.

[2]) J. pr. Ch. 68, 263.

der *p* Toluolsulfinsäure bei höheren Temperaturen zu schützen vermag und dass sich Acetanilid bei 200° wie Anilin selbst mit *p* Toluolsulfinsäure zu Sulfosäure und Thiotolylanilin umsetzt.

Bei diesem Vorgange kann man nun kaum annehmen, dass die so leicht zersetzliche Toluolsulfinsäure imstande wäre, das immerhin schwer angreifbare Acetanilid in Anilin und Essigsäure zu zerlegen. Es lässt sich aber diese Reaktion auf folgende Weise erklären. Zuerst wirkt das Acetanilid als Katalysator auf die Sulfinsäure und es zersetzt sich ein Teil derselben in Toluoldisulfoxyd, Toluolsulfosäure und Wasser, dadurch sind sofort die Bedingungen gegeben zur Verseifung des Acetanilids. Die Toluolsulfosäure, die fast ebenso stark ist wie Schwefelsäure, kann nun mit Hülfe des Wassers das Acetanilid aufspalten, und wir erhalten toluolsulfosaures Anilin und Essigsäure, letztere verdampft und das teilweise hydrolisierte, toluolsulfosaure Anilin gibt mit noch nicht zersetzter Sulfinsäure Thiotolylanilin. Das toluolsulfosaure Anilin würde sich also wie das Anilinchlorhydrat[1]) verhalten.

Als Beweis für diese Annahme mögen folgende Versuche dienen. Eine ätherische Toluolsulfinsäurelösung wurde mit geringen Mengen von in Äther gelösten Acetanilids versetzt, nach einigen Stunden der Äther verdampft, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in kaltes Wasser gegossen. Dabei schieden sich momentan Krystallklumpen ab, die sofort aus der Lösung entfernt wurden und nach vorherigem Umkrystallisieren aus Alkohol genau den Schmelzpunkt des Toluoldisulfoxyds 76° zeigten und sich beim Reduzieren wie dieses verhielten. Die *p* Toluolsulfosäure, die sich noch in der Lösung befand, wurde durch ihren Schmelzpunkt 92° und durch das Anilinsalz charakterisiert.

Analyse:

0.1934 g Substanz gaben 9.6 cc N bei 720 mm und 15°.

Berechnet für C_{13} H_{15} SO_3 N:	Gefunden:
N 5.29%	5.50%

[1]) Vergl. S. 29.

Sie wurde aus der wässrigen Lösung durch Eindampfen erhalten, dabei schied sich kein weiteres Toluoldisulfoxyd ab, ein Zeichen dafür, dass die Umsetzung quantitativ gegangen war. Der Rückstand wurde zur Entfernung des Acetanilids gut mit Äther ausgezogen und dann mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.

Ein andrer Versuch zeigte, dass tatsächlich toluolsulfosaures Anilin und Toluolsulfinsäure *p* Thiotolylanilin bei Wasserbadtemperatur bilden. Genau wie bei dem mit Anilinchlorhydrat[1]) ausgeführten Verfahren wurde die Einwirkung des sulfosauren Salzes auf die Sulfinsäure vorgenommen, nur wurde das Verhältnis der Toluolsulfinsäure zum toluolsulfosaurem Anilin wie 1 zu 5,5 gewählt. Die Reaktion verlief wie dort, nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade konnte dem sauren Gemisch mittels Äther Toluoldisulfoxyd entzogen werden, das durch seinen Schmelzpunkt 76° und durch sein Verhalten bei der Reduktion als solches erkannt wurde. Aus der von Anilin befreiten Flüssigkeit krystallisierte das Thiotolylanilin aus, das durch seinen Schmelzpunkt 72° und durch die Bildung des Benzyliden-*p*-thio-*p*-tolylanilins (Schmelzpunkt 99°) identifiziert wurde.

Analyse:

0.1998 g Substanz gaben 8.2 cc N bei 720 mm und 13°.

Berechnet für $C_{20}H_{17}SN$:	Gefunden:
N 4.63%	4.59%

In Formeln ausgedrückt verläuft also die Umsetzung der *p* Toluolsulfinsäure mit Acetanilid wie folgt:

I. $3\ CH_3C_6H_4SO_2H$ (in Gegenwart von Acetanilid)
$= CH_3C_6H_4SO_2SH_4C_6H_3C + CH_3C_6H_4SO_3H + H_2O$

II. $C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3C_6H_4SO_3H + H_2O =$
$C_6H_5NH_2, CH_3C_6H_4SO_3H + CH_3COOH$

III. $2\ CH_3C_6H_5SO_2H + C_6H_5NH_2, CH_3\text{-}C_6H_4SO_3H =$
$CH_3C_6H_5SO_3H + CH_3C_6H_4SC_6H_4NH_2, C_6H_4CH_3SO_3H + H_2O$

[1]) Vergl. S. 29.

V. Teil.

Farbstoffbildung von Phenolen bezüglich Naphtolen mit *p*-Toluolsulfinsäure.

Wie schon Hinsberg[1]) gefunden hat, reagieren auch Phenole bezüglich Naphtole mit den Sulfinsäuren auf dieselbe Weise wie die Amine. Durch Zusammenschmelzen auf dem Wasserbade entstehen so die entsprechenden Oxydiaryl- bezüglich Oxyarylnaphtylsulfide. Eine Ausnahme hiervon machen *o* und *p* Dioxybenzole bei deren Anwendung Sulfone entstehen.

Es war nun wesentlich zur Kenntnis der Farbstoffbildung in den Sulfinsäureschmelzen zu wissen, ob auch Phenole und Naphtole mit Sulfinsäuren bei Temperaturen über 100° ähnlich den Aminen Farbstoffe geben und was diese für ein Verhalten zeigen.

In folgender Tabelle sind nun die Resultate angegeben, die erhalten wurden beim langsamen Zusammenschmelzen eines Gemisches, entsprechend zwei Molekülen Sulfinsäure und einem Molekül Phenol bezüglich Naphtol, im Metallbad und zwar kamen hierbei Benzol und *p* Toluolsulfinsäure zur Anwendung. Die Wahl dieser Mengenverhältnisse ergab sich aus dem Umstande, dass sie der Bildung der Oxydiaryl- bezüglich Oxyarylnaphtylverbindungen entsprechen, gleich wie ja bei den Sulfinsäureschmelzen mit Aminen auch immer die Bedingungen gewählt worden sind, die zur Entstehung der Amidodiaryl-

[1]) B. 36, 108.

bezüglich Amidoarylnaphtylsulfiden nötig waren, wie aus den folgenden Gleichungen zu ersehen ist.

$$2\ C_6H_5SO_2H + C_6H_5OH = C_6H_5SC_6H_4OH + H_2O + C_6H_5SO_3H$$

$$2\ CH_3C_6H_4SO_2NH_3C_6H_5 = CH_3C_6H_4SC_6H_4NH_2 + H_2O + CH_3C_6H_4SO_3NH_3C_6H_5$$

Da ein Teil der Phenole schon unter 225° siedet, konnten nicht alle Schmelzen bis auf diese höchste Temperatur der Aminschmelzen erwärmt werden. In diesen Fällen wurde jedesmal bis nahe an den Siedepunkt der betreffenden Phenole erhitzt. Bei der Salicylsäure musste wegen ihrer leichten Sublimierbarkeit die Temperatur rasch auf 190° gebracht werden, die andern Reaktionsgemische wurden langsam auf die in der Tabelle angegebene Temperatur erwärmt. Der ganze Prozess dauerte ungefähr ein bis zwei Stunden, er verlief unter Wasserabgabe und es resultierte eine halbweiche Schmiere. Die Bildung der Farbstoffe ging zwischen 150—200° vor sich.

Höchste Temperatur	Oxyverbindung	Benzolsulfinsäure	*p* Toluolsulfinsäure
178°	Phenol	Rot	Rot
195°	Salicylsäure	Braun	Braun
225°	Salol	Rotbraun	Rotbraun
185°	*o* Kresol	Rotbraun	Rotbraun
195°	*p* Kresol	Rotbraun	Rotbraun
195°	*m* Kresol	Rotbraun	Rotbraun
225°	Thymol	Braun	Braun
225°	Resorcin	Karmoisinrot	Karmoisinrot
225°	Orcin	Violett	Violett
225°	Phloroglucin	Braun	Braun
225°	α Naphtol	Grün	Grün
225°	β Naphtol	Grün	Grün

Die Menge der sich bildenden Farbstoffe war hier bei weitem nicht so reichlich wie bei den Aminschmelzen, sie liessen sich ebenfalls nicht zur Krystallisation bringen und analysenrein herstellen. Die möglichst gereinigten Farbstoffe enthielten Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel. Sie lösten sich in Alkohol und Eisessig, ebenso in Alkalien und wurden schon durch Schwefelnatrium reduziert. Ihre Affinität zur Pflanzenfaser ist äusserst gering, etwas mehr färbt sich Wolle in alkoholischer Lösung an, gegen Säuren und Alkalien sind sie ziemlich beständig.

Wie schon vorher erwähnt wurde, reagieren die Sulfinsäuren mit den *o* und *p* Dioxyphenolen bei Wasserbadtemperatur in andrer Weise, als mit den Phenolen und Naphtolen, die diese Stellung der OHgruppen nicht besitzen. Auch in Bezug auf die Farbstoffbildung bei höheren Temperaturen verhielten sie sich anders. Wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich ist, entstand bei einigen kein eigentlicher Farbstoff, zwei dagegen änderten den zuerst gebildeten Farbton bei weiterem Erhitzen in einen andern um.

Höchste Temperatur	Dioxyverbindung	Benzolsulfinsäure	*p* Toluolsulfinsäure
225°	Brenzkatechin	Grün-Blaugrün	Grün-Blaugrün
225°	Guajacol	—	—
225°	Hydrochinon	—	—
225°	Pyrogallol	—	—
200°	Gallussäure	Braun-Grün	Braun-Grün

Der Farbstoff des Brenzkatechins, der näher untersucht wurde, verhielt sich ähnlich, wie die vorher erhaltenen, nur war seine Affinität zur Pflanzenfaser eine grössere, seine alkoholische Lösung färbte Baumwolle schmutziggrün, Wolle dagegen blieb nahezu unverändert. Säuren wandelten das Grün in Braun um. Auch hier gelang es auf keine Weise den Farbstoff zur Krystallisation zu bringen und ihn so rein darzustellen, dass man ihn hätte quantitativ bestimmen können.

Irgend einen technischen Wert haben diese Phenolfarbstoffe weder der einen, noch der andern Art, aber eine praktische Bedeutung haben sie insofern doch, als gerade die Fähigkeit des Resorcins und des Brenzkatechins einen karmoisinroten bezüglich einen grünen Farbstoff zu liefern, sehr gut als Identitätsreaktion für diese beiden Stoffe benutzt werden kann. Die Reaktion lässt sich in Probierröhrchen mit wenig Krystallen ausführen.

Man nimmt ungefähr dieselbe Menge Sulfinsäure (Benzol- oder *p* Toluolsulfinsäure) wie Resorcin oder Brenzkatechin bezüglich von der als eins von beiden zu itendifizierende Substanz und erwärmt sie im Reagensglas im Öl- oder Metallbad langsam bis auf 200°, dabei treten die charakteristischen Farbreaktionen ein, wie sie mit anderen Stoffen bisher nicht erhalten wurden.

Zusammenstellung der Resultate und Schlussbemerkungen.

Fasst man die im vorstehenden experimentellen Teile erhaltenen Ergebnisse zusammen, so lassen sich die in der Einleitung gestellten Fragen auf folgende Weise beantworten:

1. Ammoniak, wie seine organischen Abkömmlinge die Amine bilden mit *p* Toluolsulfinsäure in molekularen Mengen gelöst *p* toluolsulfinsaure Salze, sind sie aber in geringerer als der molekularen Menge vorhanden, so wirken sie als Katalysatoren und die *p* Toluolsulfinsäure setzt sich um zu *p* Toluoldisulfoxyd, *p* Toluolsulfosäure und Wasser. In gleicher Weise beeinflussen Amidoverbindungen *p* toluolsulfinsaure Amine. Es entsteht dann *p* Toluoldisulfoxyd, *p* Toluolsulfosaures Amin und Wasser.

2. *p* Toluolsulfinsaures *α* Naphtylamin bildet analog dem Anilinsalz beim Verschmelzen auf ca. 200° neben *p* toluolsulfosaurem *α* Naphtylamin, *p* Thio-*p*-tolyl *α* naphtylamin. Das *p* toluolsulfinsaure *β* Naphtylamin lieferte unter den gleichen Bedingungen wohl *p* toluolsulfosaures *β* Naphtylamin, doch gelang es nicht das entsprechende Sulfid zu erhalten.

3. *p* Toluolsulfinsäure mit überschüssigem Anilinchlorhydrat und wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, setzt sich zu *p* Toluoldisulfoxyd, *p* Toluolsulfosäure und *p* Thiotolylanilin um.

4. Beim Erhitzen von molekularen Mengen Acetanilids und *p* Toluolsulfinsäure bis auf 220° spaltet sich Essigsäure ab, und es lassen sich aus der Schmelze, wie beim toluolsulfinsaurem Anilin, *p* toluolsulfosaures Anilin und *p* Thio-*p*-tolylanilin isolieren.

5. Phenole und Naphtole geben mit *p* Toluolsulfinsäure bei Temperaturen von 150—180° Farbstoffe, die sich hauptsächlich durch ihre leichtere Reduzierbarkeit und Löslichkeit in Alkalien von den Farbstoffen der Aminschmelzen unterscheiden, *o* und *p* Dioxybenzole machen eine Ausnahme, sie liefern meist keinen Farbstoff oder aber solche mit andern Verhalten.

Es sei nun noch zum Schluss der Versuch gemacht mit Hülfe der in vorliegender Arbeit gesammelten Erfahrungen den chemischen Vorgang der Sulfinsäureschmelze nach Möglichkeit aufzuhellen.

Bei diesem Schmelzprozess sind als die wesentlichsten Punkte 1. die Entstehung der Sulfide und 2. die Farbstoffbildung zu betrachten. Letztere geht erst bei höheren Temperaturen vor sich, während die Sulfide sich schon unter geeigneten Bedingungen bei Wasserbadtemperatur zu bilden vermögen.

Hinsberg[1]) sucht nun die Sulfidbildung auf dem Wasserbade durch folgende Gleichungen zu erklären:

$$2\ C_6H_5SO_2H + C_6H_5NH_2, HCl = C_6H_5SO_3H + C_6H_5SC_6H_4NH_2, HCl + H_2O$$

Diese Erklärung entspricht der schon früher von E. v. Meyer gegebenen für die Sulfidbildung in der bei 200° ausgeführten Schmelze der sulfinsauren Salze.

Um den Vorgang dem allgemeinen Verständnis näher zu bringen, nimmt Hinsberg[1]) ein Zwischenglied an, und

[1]) B. 36, 110.

zwar soll sich entweder das Sulfoxyd intermediär bilden oder die Verbindung $C_6 H_5 SO H$, die sich dann zu dem Sulfid umsetzen.

1. $C_6 H_5 SO C_6 H_4 NH_2 + C_6 H_5 SO_2 H = C_6 H_5 SC_6 H_4 NH_2 + C_6 H_5 SO_3 H$

2. $C_6 H_5 SO H + C_6 H_5 OH = C_6 H_5 SC_6 H_4 OH + H_2 O$

Durch diese Darlegungen wird wohl die Sulfidbildung erklärt, aber absolut nicht die immerhin reichliche Entstehung von *p* Toluoldisulfoxyd bei demselben Prozess. Diese lässt sich nun nach den im ersten Teil meiner Arbeit niedergelegten Erfahrungen leicht klar machen. Wir haben im vorliegenden Falle Toluolsulfinsäure und Wasser bei 100°, dadurch sind nun wie gezeigt wurde, schon an und für sich die Bedingungen für die Toluoldisulfoxydbildung gegeben. Diese Reaktion wird aber ausserdem noch im höchsten Maße durch die Anwesenheit von Anilin, das bekanntlich als Katalysator wirkt, beschleunigt. Das Anilin entsteht durch Hydrolyse des $C_6 H_5 NH_2$, HCl, welches sich ja mit Wasser im Reaktionsgemisch befindet.

$$3\ CH_3 C_6 H_4 SO_2 H = C_6 H_4 CH_3 SO_2 SC_6 H_4 CH_3 + CH_3 C_6 H_4 SO_3 H + H_2 O$$

Während bei der Wasserbadschmelze als Hauptprodukte Sulfid, Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfosäure isoliert werden konnten, gelang es bisher in dem Endprodukt der Sulfinsäureschmelze bei höheren Temperaturen nur neben Farbstoffen, das entsprechende Sulfid und *p* Toluolsulfosäure, bezüglich deren Salze nachzuweisen. E. v. Meyer[1]) formuliert die Sulfidbildung in der letztgenannten Schmelze, wie schon oben erwähnt, in der gleichen Weise wie Hinsberg, nur bezeichnet er als intermediäres Produkt folgende Verbindung $CH_3 C_6 H_4 SO NH_3 C_6 H_5$. Im

[1]) J. pr. Ch. 63. 180.

weitern Verlaufe der Reaktion geht dieser Stoff nach Abgabe von einem Molekül Wasser in das Anilid $C_6 H_4 (CH_3) S NH C_6 H_5$ über, das sich — ähnlich wie Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol — in Thiotolylanilin $C_6 H_4 (CH_3) SC_6 H_4 NH_2$ umlagert.

Wenn uns diese Erklärungen auch schon einen weiten Einblick in den Schmelzvorgang gewähren, so ist dennoch damit noch nicht der intimere Verlauf dieser Reaktion aufgehellt.

Bei näherer Untersuchung der verschiedenen Schmelzen, gelang es nun mit Sicherheit festzustellen, dass sich bei 130 bis 160° in der Schmelze Toluoldisulfoxyd neben Thiotolylanilin und Toluolsulfosäure befindet, dass also das Toluoldisulfoxyd erst bei noch höheren Temperaturen verschwindet.

Es wirft sich nun die Frage auf, ob diese beiden Reaktionen der Thiotolylsulfid- und Toluoldisulfoxydbildung nebeneinander hergehen oder aber, ob vielleicht das Toluoldisulfoxyd das Zwischenglied für die Entstehung der Sulfide darstellt und folgende Umsetzung stattfindet:

$$CH_3 C_6 H_4 SO_2 SC_6 H_4 CH_3 + 2 C_6 H_5 NH_2 =$$
$$CH_3 C_6 H_4 SO_2 H, NH_2 C_6 H_5 + CH_3 C_6 H_4 SC_6 H_4 NH_2$$

Sollte diese Annahme richtig sein, so bestände die Möglichkeit folgender Entstehungsweise der Sulfide.

Analog wie in den Schmelzen anderer Salze wird auch bei dem toluolsulfinsauren Anilin ein Teil in der Schmelze dissoziert sein, durch diese Spaltung vermag das jonisierte Anilin auf die Toluolsulfinsäure, bezüglich auf das toluolsulfinsaure Anilin katalytisch einzuwirken, so dass die Zersetzung in Toluoldisulfoxyd und toluolsulfosaures Anilin stattfindet. Sekundär würde sich nun das Toluoldisulfoxyd mit dem bei der Zersetzung des toluolsulfinsauren Anilins freiwerdende Anilin in obigem Sinne zu toluolsulfinsaurem Anilin und Thiotolylanilin umsetzen.

Wenn diese Hypothese nicht zutrifft, so muss man annehmen, dass die Bildung von Sulfid und von Toluoldisulfoxyd neben einander hergeht nach den früher angegebenen Reaktionen[1]) und dass das Toluoldisulfoxyd sich bei höheren Temperaturen zersetzt.

Sicher ist, dass Toluoldisulfoxyd mit Anilin bei ca. 170° den gleichen Farbstoff neben toluolsulfosaurem Anilin bildet wie toluolsulfinsaures Anilin.

Was nun die Farbstoffbildung in der Sulfinsäureschmelze betrifft, so hat schon E. v. Meyer weitgehende Untersuchungen darüber angestellt, ohne jedoch zu einem klaren Bilde über die Konstitution dieser Farbstoffe zu gelangen, seine Analysen[2]) zeigen nur, dass der nach Möglichkeit gereinigte Farbstoff der sulfinsauren Anilinschmelze ca. 70% C, ca. 5% H und ca. 10% S enthält, der Stickstoffgehalt war schwankend.

Die ganze Entstehungsweise dieser Farbstoffe erinnert unwillkürlich an die Induline. Diese bilden sich bekanntlich bei der Oxydation von primären Aminen, so z. B. auch in der Fuchsinschmelze durch Oxydation des Anilins bezüglich Toluidins. Und es dürfte wohl möglich sein, dass wir es auch hier mit, den Indulinen ähnlichen, Farbstoffen zu tun haben. Es liegen auch hier primäre Amine vor und die Toluolsulfosäure selbst gibt leicht Sauerstoff ab.

Hierbei sei noch erwähnt, dass toluolsulfosaure wie auch benzolsulfosaure Amine bei längerem Erhitzen der geschmolzenen Salze ähnliche Farbstoffe geben, wie die entsprechenden sulfinsauren Salze und es ist daher nicht unmöglich, dass auch die Toluolsulfosäure in unserem Falle an der Farbstoffbildung beteiligt ist.

Sehr für die Annahme, dass diese Farbstoffe den Indulinen nahe stehen, spricht die Beobachtung[2]) einer noch bedeutend reichlicheren Bildung der Farbstoffe in

---

[1]) Vergl. S. 7 und S. 43.

[2]) J. pr. Ch. 63, 180, 181.

der Sulfinsäureschmelze bei Zusatz von Nitrobenzol, denn schon im Jahre 1863 wurden Induline durch Oxydation von Aminen mittels Nitrobenzol in der Technik hergestellt. Doch kann man nicht ohne weiteres behaupten, dass eine einfache Indulinfarbstoffbildung stattfände. Wie die Analysen zeigen, sind die Farbstoffe schwefelhaltig, ausserdem entwickelt sich Schwefelwasserstoff bei ihrer Reduktion, wie auch bei dem Schmelzprozess selbst. Diese Tatsachen könnten die Vermutung aufkommen lassen, dass es sich um sogenannte Schwefelfarbstoffe handele, doch sprechen die färberischen Eigenschaften dieser Farbstoffe unbedingt dagegen.

Wohl aber wäre denkbar, dass die bei dem Oxydationsvorgang der Amine aus der Sulfinsäure bezüglich aus dem in der Schmelze auch enthaltenen Toluoldisulfoxyd sich bildenden Mercaptane, Disulfide und Tetrasulfide auf die vorher entstandenen indulinartigen Farbstoffe schwefeleinführend wirkt und dass sich eine Zwischenstufe zu einem Schwefelfarbstoff bildet, wie man sie schon bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Azine[1]) beobachtet hat.

Um vielleicht durch ihr Verhalten bei tiefen Temperaturen noch einen Schluss auf ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe ziehen zu können, wurden die Farbstoffe (in alkolischer Lösung) der Schmelzen aus den Anilin- und Naphtylaminsalzen der Einwirkung der Temperatur flüssiger Luft ausgesetzt. Doch trat weder eine Fluoreszenz, noch ein Farbenumschlag ein. Diese Versuche wurden nach den von mir an anderer[2]) Stelle gemachten Angaben ausgeführt.

Die bei der Einwirkung der Sulfinsäuren auf Phenole und Naphtole entstehenden Farbstoffe, die sich ja nur im geringen Maße bilden, scheinen sich ihrem Verhalten nach schon mehr den wirklichen Schwefelfarbstoffen zu

---

[1]) Meister, Lucius, Höchst F 19071 kl. 22 d 19. 1. 04.

[2]) Arch. d. Pharm. 244, 569.

nähern, doch sind sie absolut nicht identisch mit den Schwefelfarbstoffen, die man erhält durch Zusammenschmelzen der betreffenden Phenole[1]) bezüglich Naphtole mit Schwefel und Schwefelnatrium.

Was nun die technische Bedeutung dieser in den Sulfinsäureschmelzen auftretenden Farbstoffe betrifft, so wurde schon im fünften Teil vorliegender Arbeit in Bezug auf die in den Phenol- bezüglich Naphtolschmelzen sich bildenden Farbstoffe ausgesprochen, dass ihnen eine Bedeutung kaum beizulegen ist. Wohl aber ist die Farbstoffbildung der primären Amine mit Sulfinsäure doch beachtenswert, da die dabei entstehenden Farbstoffe grösstenteils in sehr reichlichem Maße entstehen und von sehr klaren Nüancen sind. Würde es gelingen, durch geeignete Wahl der zu verschmelzenden Amine zu etwas licht- und waschechteren Farbstoffen zu gelangen, so wären sie sehr gut für Seiden- und Glanzstoff-Färberei zu gebrauchen.

Die neben den Farbstoffen in den Schmelzen entstehenden Amidodiaryl- bezüglich Amidoarylnaphtylsulfide kommen vorläufig infolge ihrer hohen Herstellungskosten für die Farbstoffabrikation nicht in Betracht. Wohl aber wäre es angezeigt, diese Verbindungen und vor allem geeignete Abkömmlinge davon, wie z. B die in dieser Arbeit angeführten Harnstoffderivate, einer pharmakologischen Prüfung zu unterziehen, und wie von den Höchster Farbenwerken die Oxydiarylsulfide als pharmazeutisch wichtig erkannt wurden, so würden sich wahrscheinlich auch unter den analogen Amidoverbindungen pharmazeutisch verwendbare Stoffe finden lassen.

---

[1]) D. R. P. 102897; Brit. Pat. 22417, 1895; D. R. P. 125582; D. R. P. 101541.

VORLIEGENDE ARBEIT wurde im Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der Königl. Universität München ausgeführt.

Es sei mir am Schlusse derselben gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. phil. et med. Th. Paul, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich bin am 22. März 1875 in Dresden als Sohn des verstorbenen Kirchenbeamten Georg Heiduschka geboren. Von 1881 bis 1885 besuchte ich die katholische Volksschule und von 1885 bis 1891 die Dreikönigsschule (Realgymnasium) daselbst. Nach dreijähriger Lehrzeit in Leipzig und in Zwickau i. S. bestand ich in Zwickau die pharmazeutische Vorprüfung. Als Apothekergehülfe war ich $1^1/_2$ Jahr in Dresden, ein Jahr in Brugg im Aargau und ein halbes Jahr in Genf tätig. Während der Gehülfenzeit bereitete ich mich zur Reifeprüfung vor, die ich Michaelis 1895 auf der Dreikönigsschule (Realgymnasium) in Dresden bestand. Mein akademisches, chemisches Studium begann ich in Genf (W. S. 1896/97). Von S. S. 1897 bis W. S. 1898/99 studierte ich in Leipzig und erlangte dort 1898 die pharmazeutische Approbation und war S. S. 1898 Famulus bei den Herren Professoren Dr. Beckmann und Dr. Paul für pharmazeutische Chemie. S. S. 1899 bis W. S. 1900/01 setzte ich mein Studium in Dresden an der Technischen Hochschule fort, und unterzog mich Ostern 1899 der Diplomvorprüfung und Ostern 1901 der Diplomschlussprüfung für Chemiker mit Erfolg. W. S. 1900/01 war ich Assistent am physiologisch- und nahrungsmittelchemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. Schlossmann, S. S. 1901 am pflanzenphysiologischen Institut bei Herrn Professor Dr. Drude, W. S. 1901/02 und S. S. 1902 am anorganischen Laboratorium bei Herrn Professor Dr. Hempel. Im November 1901 wurde ich auf Grund meiner Arbeit: „Über *p* Thio-*p*-tolylanilin“ zum Doktor-Ingenieur promoviert.

Vom 1. August 1902 bis zum 1. Februar 1906 war ich Betriebschemiker in den Elberfelder Farbenfabriken in Elberfeld und in Leverkusen. Diese Stellung musste ich leider aus Gesundheitsrücksichten aufgeben. Darauf habe ich mich bis Mitte März 1906 im Hygienischen Institut der Technischen Hochschule Dresden bei Herrn

Professor Dr. Renk mit Untersuchungen, die in das Gebiet des Nahrungsmittelchemikers einschlagen, beschäftigt. Vom 1. April 1906 bis jetzt bin ich als Assistent am Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der kgl. Universität München bei Herrn Prof. Dr. Paul tätig.